



① 日本国特許庁

## 公開特許公報

特 許 願 ( 2 ) ( 後 記 号 ナシ )

昭和 48 年 1 月 24 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

### 1. 発 明 の 名 称

新 規 な テ ア ソ ロ ベ ン ズ イ ミ ダ ソール 誘 導 体 の 製 造 法

### 2. 発 明 者

住 所 大 分 県 中 津 市 大 字 島 田 字 洞 道 455-1  
氏 名 奥 香 賀 完

( 以 下 1 名 )

### 3. 特 許 出 願 人

住 所 大 阪 市 東 区 平 野 町 3 丁 目 35 番 地  
名 称 吉 富 製 薬 株 式 会 社  
( 672 )  
代 表 者 不破 泰

### 4. 代 理 人 甲 541

住 所 大 阪 市 東 区 平 野 町 3 丁 目 35 番 地  
吉 富 製 薬 株 式 会 社 内  
氏 名 弁 理 士 ( 6630 ) 高 宮 城 勝

### 5. 添 付 書 類 の 目 録

- ( 1 ) 明 細 書 1 通
- ( 2 ) 委 任 状 1 通
- ( 3 ) 特 許 願 副 本 1 通

⑪ 特 開 昭 49 - 95997

⑬ 公 開 日 昭 49 . ( 1974 ) 9 . 11

⑭ 特 願 昭 48 - 10463

⑮ 出 願 日 昭 48 . ( 1973 ) 1 . 24

審 査 請 求 未 請 求 ( 全 4 頁 )

庁 内 整 理 番 号

⑤ 日 本 分 類

6736 44

16 E621

6647 49

30 F371.222

7167 49

30 F932

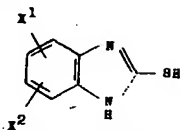
### 明 細 書

#### 1. 発 明 の 名 称

新 規 な テ ア ソ ロ ベ ン ズ イ ミ ダ ソール 誘 導 体 の 製 造 法

#### 2. 特 許 願 求 の 範 囲

一 般 式



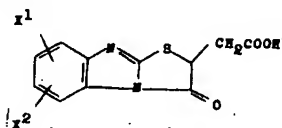
で 表 わ さ れ る 2 - ノ ル カ プ ト ベ ン ズ イ ミ ダ ソール

化 合 物 と 一 般 式



で 表 わ さ れ る 酸 無 水 物 を 反 応 さ せ る こ と を 特 徴 と

す る 一 般 式

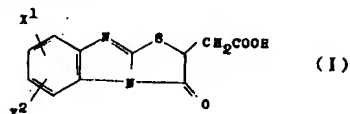


で 表 わ さ れ る テ ア ソ ロ ベ ン ズ イ ミ ダ ソール 誘 導 体 の 製 造 法 .

上 記 式 中  $X^1$  ,  $X^2$  は そ れ ぞ れ 水 素 、 ハ ロ ゲ ン 、 低 級 ア ル キ ル ま た は 低 級 ア ル コ キ シ を 示 し 、  $R$  は  $-CH=CH-$  ま た は  $-CHY-CH_2-$  を 示 し 、 こ こ で  $Y$  は 活 性 基 である .

#### 1. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本 発 明 は 一 般 式

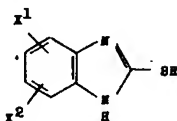


( 式 中  $X^1$  ,  $X^2$  は そ れ ぞ れ 水 素 、 ハ ロ ゲ ン ( フ ル ー ー 素 、 塩 素 、 臭 素 、 ヨ 素 ) 、 低 級 ア ル キ ル ( ノ ル カ ル 、 エ ー ル な ど ) ま た は 低 級 ア ル コ キ シ ( ノ ト キ シ 、 エ ト キ シ な ど ) を 示 す 。 )

で 表 わ さ れ る 新 規 な テ ア ソ ロ ベ ン ズ イ ミ ダ ソール 誘 導 体 の 製 造 法 に 関 す る .

本発明方法によれば、一般式(Ⅰ)の化合物は、

一般式



(Ⅰ)

〔式中 $X^1$ ,  $X^2$ は前述のとおり〕

で表わされる2-メルカプトベンズイミダゾール化合物と一般式



(Ⅱ)

〔式中Aは $-CH=CH-$ または $-CHY-CH_2-$ を示し、

ここでYはハロゲン、メチルスルホニルオキシ、p-トリルスルホニルオキシなどの活性基を示す。〕

で表わされる酸無水物を反応させることにより製造される。

反応は無溶媒あるいは不活性溶媒(ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレ

ングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホアミド等のアミド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、酢酸、酪酸、酪酸等のカルボン酸類、リン酸、ポリリン酸、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、リグロイン等の炭化水素類、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類等またはこれらの混合溶媒)中で行なわれる。

反応に際しては、ナトリウムメチラート、カリウムエチラート、活性ソーダ、活性カリ、炭酸カリ、炭酸ソーダ、重炭酸カリ、重炭酸ソーダ、重炭酸カルシウム、トリエチルアミン、ピリジン、キノ

リン、N-メチルモルホリン等の脱酸剤を用いてもよく、またメルカプトベンズイミダゾールをあらかじめ金属塩(ソーダ塩、カリウム塩、リチウム塩、銀塩、銅塩等)として、反応に供してもよい。反応温度は室温から150℃付近で、反応時間は数時間から数十時間程度である。

得られる化合物は必要に応じて、ナトリウム、カリウム、銀、銅、カルシウム、バリウム、トリメチルアミン、ピリジン、キノリン等との有機塩、無機塩として単離精製しても良い。

かくして得られる化合物(Ⅰ)は植物生長調節作用を有し、農薬として有用である。

以下に実施例を示して、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

実施例1

#### 2-カルボキシメチル-3-オキソ-2,3-ジヒドロチアゾロ[3,2-a]ベンズイミダゾールの製造

##### 方法1

2-メルカプトベンズイミダゾール30g、無水マレイン酸19.6gをジオキサン100mlに加え、24時間還流した。反応液を室温に冷却すると、黄色結晶28.0gを得た。母液を水1lに注ぐと、さらに1.0gの結晶を得た。両結晶を合せ、酢酸より再結晶すると、融点207~209℃(分解)〔淡褐色の固体に変化〕を示す炭酸化合物29.1gを黄色結晶性粉末として得た。

##### 方法2

2-メルカプトベンズイミダゾール10.0gをジメチルホルムアミド200mlに溶解し、かくはん下に、無水マレイン酸6.6gを含むジメチルホ

ルアミド溶液 80 ml を 2 時間煮沸して固下し、  
40 時間かくはんした。淡褐色透明の反応液を濃  
縮し、得られた褐色結晶を酢酸より分別結晶する  
と、原料 2-ノルカプトベンズイミダゾール 4.0  
g と表題化合物 2.2 g を得た。

#### 方法 1

2-ノルカプトベンズイミダゾール 1.0 g、2-  
プロモコハク酸無水物 3.6 g、炭酸カリ 2.9 g  
をジオキサン 100 ml に加え、60 時間かくはん  
還流した。熱時不溶物を除去し、母液を室温まで  
冷却した後、水 1 l に注ぎ、析出する結晶を酢酸  
から再結晶すると、表題化合物 1.6 g を得た。

#### 方法 4

2-ノルカプトベンズイミダゾール 1.0 g、無  
水マレイン酸 1.0 g をよく混和し、封管中で 12  
0 ~ 140 °C に 6 時間保った。得られた固態物を

特開 昭 49-95997 (3)  
酢酸から再結晶すると、表題化合物 1.3 g を得た。

前記実施例と同様な方法により、次の化合物が  
製造される。

◎ 2-カルボキシノチル-6-(または7-)  
クロロ-3-オキソ-2,3-ジヒドロチアゾ  
ロ〔3,2-a〕ベンズイミダゾール、融点 17  
6 ~ 178 °C (分解)

◎ 2-カルボキシノチル-6,7-ジメトキシ  
-3-オキソ-2,3-ジヒドロチアゾロ〔3,  
2-a〕ベンズイミダゾール、融点 220 °C 以  
上

◎ 2-カルボキシノチル-6-(または7-)  
ノチル-3-オキソ-2,3-ジヒドロチアゾ  
ロ〔3,2-a〕ベンズイミダゾール、

代理人 弁理士 高宮城 勝

#### 6. 前記以外の発明者

住 所 大阪府大阪市 1345 (無町名)

氏 名 小 谷 明 司

#### 手 続 補 正 書

昭和 48 年 4 月 18 日

特許庁 長 官 三 宅 幸 夫 殿

#### 1. 事件の表示

昭和 48 年特許願第 10463 号

#### 2. 発明の名称

新規なチアゾロベンズイミダゾール誘導体の製造法

#### 3. 補正をする者

事件との関係	特許出願人
住 所	大阪市東区平野町 3 丁目 35 番地
名 称	吉富製薬株式会社
(672)	代表者 不破 泰

#### 4. 代 理 人

住 所	大阪市東区平野町 3 丁目 35 番地
	吉富製薬株式会社内
氏 名	弁理士 高宮城 勝
	(6630)

#### 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

特開 昭49-95997(4)

明細書第8頁14行目の「ベンズイミダゾール  
、」の次に「融点173～175℃(分解)」を  
挿入する。

以 上